

Air dan air limbah – Bagian 2: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (*Chemical Oxygen Demand/COD*) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri



© BSN 2009

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi.....	i
Prakata	ii
1 Ruang lingkup.....	1
2 Istilah dan definisi	1
3 Cara uji	2
4 Pengendalian mutu.....	5
5 Presisi dan bias	6
6 Rekomendasi.....	6
Lampiran A (normatif) Pelaporan.....	7
Bibliografi	8
Tabel 1 - Contoh uji dan larutan pereaksi untuk bermacam-macam <i>digestion vessel</i>	4



Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) ini merupakan revisi dari SNI 06-6989.2-2004, *Air dan air limbah – Bagian 2: Cara uji kebutuhan oksigen kimiawi (KOK) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri*. SNI ini menggunakan referensi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, editor L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, APHA, AWWA and WEF, Washington DC, 2005, Methods 5220 D (*Closed Reflux, Colorimetric Methods*). SNI ini telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka validasi dan verifikasi metode serta dikonsensuskan oleh Subpanitia Teknis 13-03-S1, *Kualitas Air* dari Panitia Teknis 13-03, *Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan* dengan para pihak terkait.

SNI ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 29 Oktober 2008 di Serpong, Tangerang – Banten dan telah melalui jajak pendapat pada tanggal 18 Maret 2009 sampai dengan 18 Juni 2009, dengan hasil akhir RASNI.

Dengan ditetapkannya SNI 06-6898.2-2009 ini, maka penerapan SNI 06-6989.2-2004 dinyatakan tidak berlaku lagi. Pengguna SNI agar dapat meneliti validasi SNI yang terkait dengan metode ini, sehingga dapat selalu menggunakan SNI edisi terakhir.



Air dan air limbah – Bagian 2: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (*Chemical Oxygen Demand/COD*) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk pengujian kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam air dan air limbah dengan reduksi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ secara spektrofotometri pada kisaran nilai COD 100 mg/L sampai dengan 900 mg/L pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 600 nm dan nilai COD lebih kecil atau sama dengan 90 mg/L pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 420 nm.

Metode ini digunakan untuk contoh uji dengan kadar klorida kurang dari 2000 mg/L.

2 Istilah dan definisi

2.1

blind sample

larutan dengan kadar analit tertentu yang diperlukan seperti contoh uji

2.2

Chemical Oxygen Demand (COD)

jumlah oksidan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang bereaksi dengan contoh uji dan dinyatakan sebagai mg O_2 untuk tiap 1000 mL contoh uji

2.3

kurva kalibrasi

kurva yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang merupakan garis lurus

2.4

larutan blanko atau air suling bebas organik

air suling yang tidak mengandung senyawa organik atau mengandung senyawa organik dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi atau perlakuannya sama dengan contoh uji

2.5

larutan induk

larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.6

larutan baku

larutan induk yang diencerkan dengan air suling bebas organik, sampai kadar tertentu

2.7

larutan kerja

larutan baku yang diencerkan dengan air suling bebas organik, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi

2.8

spike matrix

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Senyawa organik dan anorganik, terutama organik dalam contoh uji dioksidasi oleh $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dalam refluks tertutup menghasilkan Cr^{3+} . Jumlah oksidan yang dibutuhkan dinyatakan dalam ekuivalen oksigen (O_2 mg/L) diukur secara spektrofotometri sinar tampak. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ kuat mengabsorpsi pada panjang gelombang 420 nm dan Cr^{3+} kuat mengabsorpsi pada panjang gelombang 600 nm.

Untuk nilai COD 100 mg/L sampai dengan 900 mg/L kenaikan Cr^{3+} ditentukan pada panjang gelombang 600 nm. Pada contoh uji dengan nilai COD yang lebih tinggi, dilakukan pengenceran terlebih dahulu sebelum pengujian. Untuk nilai COD lebih kecil atau sama dengan 90 mg/L penurunan konsentrasi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ditentukan pada panjang gelombang 420 nm.

3.2 Bahan

- a) air bebas organik;
 - b) *digestion solution* pada kisaran konsentrasi tinggi.
Tambahkan 10,216 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang telah dikeringkan pada suhu 150°C selama 2 jam ke dalam 500 mL air suling. Tambahkan 167 mL H_2SO_4 pekat dan 33,3 g HgSO_4 . Larutkan dan dinginkan pada suhu ruang dan encerkan sampai 1000 mL.
 - c) *digestion solution* pada kisaran konsentrasi rendah.
Tambahkan 1,022 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang telah dikeringkan pada suhu 150°C selama 2 jam ke dalam 500 mL air suling. Tambahkan 167 mL H_2SO_4 pekat dan 33,3 g HgSO_4 . Larutkan, dan dinginkan pada suhu ruang dan encerkan sampai 1000 mL.
 - d) larutan pereaksi asam sulfat
Larutkan 10,12 g serbuk atau kristal Ag_2SO_4 ke dalam 1000 mL H_2SO_4 pekat. Aduk hingga larut.
- CATATAN** Proses pelarutan Ag_2SO_4 dalam asam sulfat dibutuhkan waktu pengadukan selama 2 (dua) hari, sehingga digunakan *magnetic stirrer* untuk mempercepat melarutnya pereaksi.
- e) asam sulfamat ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$).
Digunakan jika ada gangguan nitrit. Tambahkan 10 mg asam sulfamat untuk setiap mg $\text{NO}_2\text{-N}$ yang ada dalam contoh uji.
 - f) larutan baku Kalium Hidrogen Ftalat ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$, KHP) \approx COD 500 mg O_2/L
Gerus perlahan KHP, lalu keringkan sampai berat konstan pada suhu 110°C . Larutkan 425 mg KHP ke dalam air bebas organik dan tepatkan sampai 1000 mL. Larutan ini stabil bila disimpan dalam kondisi dingin pada temperatur $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ dan dapat digunakan sampai 1 minggu selama tidak ada pertumbuhan mikroba. Sebaiknya larutan ini dipersiapkan setiap 1 minggu.

CATATAN 1 Larutan baku Kalium Hidrogen Ftalat digunakan sebagai pengendalian mutu kinerja pengukuran.

CATATAN 2 Bila nilai COD contoh uji lebih besar dari 500 mg/L, maka dibuat larutan baku KHP yang mempunyai nilai COD 1000 mg O_2/L .

CATATAN 3 Larutan baku KHP dapat menggunakan larutan siap pakai.

3.3 Peralatan

- a) spektrofotometer sinar tampak (400 nm sampai dengan 700 nm);
- b) kuvet;
- c) *digestion vessel*, lebih baik gunakan kultur tabung borosilikat dengan ukuran 16 mm x 100 mm; 20 mm x 150 mm atau 25 mm x 150 mm bertutup ulir. Atau alternatif lain, gunakan ampul borosilikat dengan kapasitas 10 mL (diameter 19 mm sampai dengan 20 mm);
- d) pemanas dengan lubang-lubang penyangga tabung (*heating block*);

CATATAN Jangan menggunakan oven.

- e) buret;
- f) labu ukur 50,0 mL; 100,0 mL; 250,0 mL; 500,0 mL dan 1000,0 mL;
- g) pipet volumetrik 5,0 mL; 10,0 mL; 15,0 mL; 20,0 mL dan 25,0 mL;
- h) gelas piala;
- i) *magnetic stirrer*; dan
- j) timbangan analitik dengan ketelitian 0,1 mg.

3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji

3.4.1 Persiapan contoh uji

- a) homogenkan contoh uji;

CATATAN Contoh uji dihaluskan dengan blender bila mengandung padatan tersuspensi.

- b) cuci *digestion vessel* dan tutupnya dengan H_2SO_4 20 % sebelum digunakan;

3.4.2 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak dapat segera diuji, maka contoh uji diawetkan dengan menambahkan H_2SO_4 pekat sampai pH lebih kecil dari 2 dan disimpan dalam pendingin pada temperatur $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ dengan waktu simpan maksimum yang direkomendasikan 7 hari.

3.5 Pembuatan larutan kerja

Buat deret larutan kerja dari larutan induk KHP dengan 1 (satu) blanko dan minimal 3 kadar yang berbeda secara proporsional yang berada pada rentang pengukuran.

3.6 Prosedur

3.6.1 proses *digestion*

- a) pipet volume contoh uji atau larutan kerja, tambahkan *digestion solution* dan tambahkan larutan pereaksi asam sulfat yang memadai ke dalam tabung atau ampul, seperti yang dinyatakan dalam tabel berikut:

Tabel 1 - Contoh uji dan larutan pereaksi untuk bermacam-macam *digestion vessel*

<i>Digestion Vessel</i>	Contoh uji (mL)	<i>Digestion solution</i> (mL)	Larutan pereaksi asam sulfat (mL)	Total volume (mL)
Tabung kultur				
16 x 100 mm	2,50	1,50	3,5	7,5
20 x 150 mm	5,00	3,00	7,0	15,0
25 x 150 mm	10,00	6,00	14,0	30,0
Standar Ampul:				
10 mL	2,50	1,50	3,5	7,5

- b) tutup tabung dan kocok perlahan sampai homogen;
- c) letakkan tabung pada pemanas yang telah dipanaskan pada suhu 150 °C, lakukan refluks selama 2 jam.

CATATAN Selalu gunakan pelindung wajah dan sarung tangan untuk melindungi dari panas dan kemungkinan menyebabkan ledakan tinggi pada suhu 150 °C.

3.6.2 Pembuatan kurva kalibrasi

Kurva kalibrasi dibuat dengan tahapan sebagai berikut:

- a) hidupkan alat dan optimalkan alat uji spektrofotometer sesuai petunjuk penggunaan alat untuk pengujian COD. Atur panjang gelombangnya pada 600 nm atau 420 nm;
- b) ukur serapan masing-masing larutan kerja kemudian catat dan plotkan terhadap kadar COD;
- a) buat kurva kalibrasi dari data pada butir 3.7.1.b) di atas dan tentukan persamaan garis lurusnya;
- b) jika koefisien korelasi regresi linier (r) < 0,995, periksa kondisi alat dan ulangi langkah pada butir 3.7.1 a) sampai dengan c) hingga diperoleh nilai koefisien $r \geq 0,995$.

3.6.3 Pengukuran contoh uji

3.6.3.1 Untuk contoh uji COD 100 mg/L sampai dengan 900 mg/L

- a) dinginkan perlahan-lahan contoh yang sudah direfluks sampai suhu ruang untuk mencegah terbentuknya endapan. Jika perlu, saat pendinginan sesekali tutup contoh dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas;
- b) biarkan suspensi mengendap dan pastikan bagian yang akan diukur benar-benar jernih;
- c) ukur serapan contoh uji pada panjang gelombang yang telah ditentukan (600 nm);
- d) hitung kadar COD berdasarkan persamaan linier kurva kalibrasi;
- e) lakukan analisa duplo.

3.6.3.2 Untuk contoh uji COD lebih kecil dari atau sama dengan 90 mg/L

- a) dinginkan perlahan-lahan contoh yang sudah direfluks sampai suhu ruang untuk mencegah terbentuknya endapan. Jika perlu, saat pendinginan sesekali tutup contoh dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas;
- b) biarkan suspensi mengendap dan pastikan bagian yang akan diukur benar-benar jernih;
- c) gunakan pereaksi air sebagai larutan referensi;
- d) ukur serapannya contoh uji pada panjang gelombang yang telah ditentukan (420 nm);
- e) hitung kadar COD berdasarkan persamaan linier kurva kalibrasi;
- f) lakukan analisa duplo.

CATATAN Apabila kadar contoh uji berada di atas kisaran pengukuran, lakukan pengenceran.

3.7 Perhitungan

Nilai COD sebagai mg O₂/L:

$$\text{Kadar COD (mg O}_2\text{/L)} = C \times f \quad (1)$$

Keterangan:

C adalah nilai COD contoh uji, dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L);

f adalah faktor pengenceran.

- a) Masukkan hasil pembacaan serapan contoh uji ke dalam regresi linier yang diperoleh dari kurva kalibrasi.
- b) Nilai COD adalah hasil pembacaan kadar contoh uji dari kurva kalibrasi.

4 Pengendalian mutu

- a) Gunakan bahan kimia pro analisa (pa).
- b) Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- c) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
- d) Gunakan air suling bebas organik untuk pembuatan blanko dan larutan kerja.
- e) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- f) Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu simpan maksimum 7 hari.
- g) Perhitungan koefisien korelasi regresi linier (r) lebih besar atau sama dengan 0,995 dengan intersepsi lebih kecil atau sama dengan batas deteksi.
- h) Lakukan analisis blanko dengan frekuensi 5 % sampai dengan 10 % per batch (satu seri pengukuran) atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol kontaminasi.
- i) Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5 % sampai dengan 10 % per satu seri pengukuran atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol ketelitian analisis. Jika Perbedaan Persen Relatif (*Relative Percent Difference*/RPD) lebih besar atau sama dengan 10 %, maka dilakukan pengukuran ketiga untuk mendapatkan RPD kurang dari 10 %.

Persen RPD:

$$\% \text{RPD} = \left| \frac{\text{hasil pengukuran} - \text{duplikat pengukuran}}{(\text{hasil pengukuran} + \text{duplikat pengukuran}) / 2} \right| \times 100\% \quad (2)$$

- j) Lakukan kontrol akurasi dengan larutan baku KHP dengan frekuensi 5 % sampai dengan 10 % per *batch* atau minimal 1 kali untuk 1 *batch*. Kisaran persen temu balik adalah 85 % sampai dengan 115 %.

Persen temu balik (% *recovery*, % R):

$$\% R = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100\% \quad (3)$$

Keterangan:

A adalah hasil pengukuran larutan baku KHP, dinyatakan dalam milligram per liter (mg/L);

B adalah kadar larutan baku KHP hasil penimbangan (*target value*), dinyatakan dalam milligram per liter (mg/L).

5 Presisi dan bias

Standar ini telah melalui uji banding metode dengan peserta 7 laboratorium pada kadar 194 mg COD/L tanpa klorida dengan tingkat presisi (%RSD) 4,3 % dan akurasi (bias metode) 2,4 %, sedangkan pada kadar 48,6 mg COD/L tanpa klorida dengan peserta 8 laboratorium menghasilkan tingkat presisi (%RSD) 7,79 % dan akurasi (bias metode) 8,43 %.

6 Rekomendasi

- a) Lakukan analisis *blind sample*.
- b) Buat *control chart* untuk akurasi dan presisi analisis.



Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut.

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Rekaman hasil pengukuran duplo, triplo dan seterusnya.
- 5) Rekaman kurva kalibrasi.
- 6) Nomor contoh uji.
- 7) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 8) Batas deteksi.
- 9) Rekaman hasil perhitungan.
- 10) Hasil pengukuran persen temu balik.
- 11) Kadar kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam contoh uji.



Bibliografi

Lenore S.Clesceri et al., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21st Edition, 2005, Methods 5220 D (*Closed Reflux, Colorimetric Methods*).











BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id